PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2004-139968

(43) Date of publication of application: 13.05.2004

(51)Int.CI.

H01M 4/02 HO1M H01M 4/62 H01M 10/40

(21)Application number: 2003-276606

(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing:

18.07.2003

(72)Inventor: LEE JONG-KI

LEE JEA WOAN

CHO CHUNG-KUN LEE SANG-MOCK

KIM MINSO

(30)Priority

Priority number: 2002 200263834

Priority date: 18.10.2002

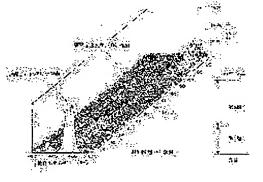
Priority country: KR

(54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM/SULFUR BATTERY, METHOD OF MAKING THE SAME, AND BATTERY INCLUDING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anode for lithium/sulfate battery having a pretreatment layer showing an excellent lithium ion conductivity without volume expansion.

SOLUTION: The anode for lithium/sulfur battery comprises a lithium metal; the pretreatment layer formed on the lithium metal with a thickness of 50 to 5000 Å, including an ion conductive material with an ion conductivity of 1 × 10-10 S/cm; and a lithium metal protective layer formed on the pretreatment layer. A method of manufacturing the negative electrode and a lithium/sulfur battery including the negative electrode is also included in the invention.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-139968 (P2004-139968A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int.Cl. ⁷	FI			テーマコード (参考)	
HO1M 4/02	ноім	4/02	D	5HO29	
HO1M 4/04	HOIM	4/04	Α	5H05O	
HO1M 4/40	HO1M	4/40			
HO1M 4/62	HOIM	4/62	Z		
HO1M 10/40	ноім	10/40	Z		
	·.	審查請求	未請求	請求項の数 22 OL (全 9 頁)	
(21) 出願番号	特願2003-276606 (P2003-276606)	(71) 出願人	5900028	817	
(22) 出願日	平成15年7月18日 (2003.7.18)		三星エ	スディアイ株式会社	
(31) 優先権主張番号	2002-063834	-	·大韓民	国京畿道水原市麓通区▲しん▼洞5	
(32) 優先日	平成14年10月18日 (2002.10.18)		75番	地	
(33) 優先權主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	1000838	806	
			弁理士	三好 秀和	
	•	(74) 代理人	1000683	342	
			弁理士	三好 保男	
		(72) 発明者	李鐘	基	
			大韓民	国ソウル市松坡區可柴洞可柴大林ア	
	•		パート	1棟503号	
	•	(72) 発明者	李濟	玩	
		1	大韓民国京畿道水原市八達區靈通洞ハンゴ		
			ルマウ	ル住公1団地アパート107棟50	
	•		5号		
		L		最終頁に続く	

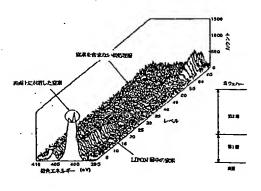
(54) 【発明の名称】リチウムー硫黄電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウムー硫黄電池

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、リチウムイオン伝導度が良好であり、体積膨脹のない前処理層を含むリチウムー硫 黄電池用負極を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、リチウム金属;前記リチウム金属上に50万至5000 Åの厚さで形成され、 1×10^{-10} S/c m以上のイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性物質を含む前処理層;及び前記前処理層上に形成されたリチウム金属保護層;を含むリチウムー硫黄電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウムー硫黄電池を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウム金属;

前記リチウム金属上に50乃至5000Åの厚さで形成され、1×10⁻¹⁰S/cm以上のイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性物質を含む前処理層;及び

前記前処理層上に形成されたリチウム金属保護層;

を含むリチウムー硫黄電池用負極。

【請求項2】

前記リチウムイオン伝導性物質は Li_xPO_y (2 < x < 4、3 < y < 5)である、請求項1に記載のリチウムー硫黄電池用負極。

【請求項3】

前記リチウムイオン伝導性物質はLi₃ PO₄ である、請求項2に記載のリチウムー硫 黄電池用負極。

【請求項4】

前記リチウムイオン伝導性物質のイオン伝導度は、 1×10^{-10} S/cm乃至 1×10^{-6} S/cmである、請求項1に記載のリチウムー硫黄電池用負極。

【請求項5】

前記リチウム金属保護層はLiaPO。N。(aは2乃至4、bは3乃至5、cは0. 1乃至0.9である)を含む、請求項1に記載のリチウムー硫黄電池用負極。

【請求項6】

前記リチウム金属保護層はLi_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}を含む、請求項5に記載のリチウムー硫黄電池用負極。

【請求項7】

前記リチウム金属保護層の厚さは1000Å乃至50μmである、請求項1に記載のリチウムー硫黄電池用負極。

【請求項8】

リチウム金属上に50万至5000Åの厚さで形成され、1×10⁻¹⁰ S/cm以上のイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性物質を含む前処理層を不活性ガス雰囲気下で蒸着する工程;及び

前記前処理層上にリチウム金属保護膜を蒸着する工程;

を含むリチウムー硫黄電池用負極の製造方法。

【請求項9】

前記リチウムイオン伝導性物質は Li_xPO_y (2< x < 4、3< y < 5)である、請求項8に記載のリチウムー硫黄電池用負極の製造方法。

【請求項10】

前記リチウムイオン伝導性物質はLi₃ PO₄ である、請求項9に記載のリチウムー硫 黄電池用負極の製造方法。

【請求項11】

前記リチウムイオン伝導性物質のイオン伝導度は、 1×10^{-10} S/cm乃至 1×10^{-6} S/cmである、請求項 8 に記載のリチウムー硫黄電池用負極の製造方法。

【請求項12】

前記不活性ガス雰囲気は、ヘリウム、ネオン及びアルゴンガス雰囲気からなる群より選択される、請求項8に記載のリチウムー硫黄電池用負極の製造方法。

【請求項13】

前記リチウム金属保護層はLiaPObNc(aは2乃至4、bは3乃至5、cは0.

1乃至0.9である)を含む、請求項8に記載のリチウムー硫黄電池用負極の製造方法。

【請求項14】

前記リチウム金属保護層はLi_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}を含む、請求項13に記載のリチウムー硫黄電池用負極の製造方法。

【請求項15】

50

10

20

30

前記リチウム金属保護層の厚さは1000Å乃至50μmである、請求項8に記載のリチウムー硫黄電池用負極の製造方法。

【請求項16】

リチウム金属、前記リチウム金属上に50万至5000Åの厚さで形成され、1×10⁻¹⁰ S/cm以上のイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性物質を含む前処理層、及び前記前処理層上に形成されたリチウム金属保護層を含む負極;

硫黄元素、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される正極活物質を含む正極;及び

電解液;

を含むリチウムー硫黄電池。

【請求項17】

前記リチウムイオン伝導性物質は Li_xPO_y (2 < x < 4、3 < y < 5)である、請求項16に記載のリチウムー硫黄電池。

【請求項18】

前記リチウムイオン伝導性物質はLi₃PO₄である、請求項17に記載のリチウムー 硫黄電池。

【請求項19】

前記リチウムイオン伝導性物質のイオン伝導度は、 1×10^{-10} S / c m 乃至 1×10^{-6} S / c m である、請求項16 に記載のリチウムー硫黄電池。

【請求項20】

前記リチウム金属保護層はLiaPObNc(aは2乃至4、bは3乃至5、cは0. 1乃至0.9である)を含む、請求項16に記載のリチウムー硫黄電池。

【請求項21】

前記リチウム金属保護層はLi₂, 9 PO₃, 3 N₀, 4 6 を含む、請求項20に記載のリチウムー硫黄電池。

【請求項22】

前記リチウム金属保護層の厚さは1000Å乃至50μmである、請求項16に記載の リチウムー硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明はリチウムー硫黄電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウムー硫黄電池に関し、より詳しくは、優れたリチウムイオン伝導性を有する前処理層を含むリチウムー硫黄電池用負極、その製造方法及びそれを含むリチウムー硫黄電池に関するものである。

【背景技術】

[0002]

携帯電子機器の発展に伴い、軽くて高容量の電池に対する要求が増加している。このような要求を満足させる二次電池に、硫黄系物質を正極活物質として用いるリチウムー硫黄電池があり、近年、このリチウムー硫黄電池に対する開発が活発に行われている。

[0003]

リチウムー硫黄電池は、硫黄ー硫黄結合(Sulfur-Sulfur bond)を有する硫黄系列化合物を正極活物質として用い、リチウムのようなアルカリ金属やリチウムイオンの如き金属イオンを可逆的に挿入または脱離することのできる炭素系化合物を負極活物質として用いる二次電池であり、還元反応時(放電時)にはS-S結合が切れながらSの酸化数が減少し、酸化反応時(充電時)にはSの酸化数が増加しながらS-S結合が再び形成される酸化一還元反応を用いて電気的エネルギーを保存及び生成する。

[0004]

リチウム金属は、軽くてエネルギー密度が優れているためにリチウムー硫黄電池の負極 活物質として広く用いられている。しかしながら、リチウム金属はその反応性が高いため 、サイクル寿命特性などの問題が発生することがあるので、最近は、リチウム金属表面を 10

20

30

40

保護できる保護膜形成に関する研究が進められている。しかし、代表的に研究されているリチウムイオン伝導体であるLIPON(Lithium Phosphorus Oxy-Nitride)を保護膜としてリチウム金属表面に直接形成させようとすると、その形成工程が窒素ガス雰囲気下、スパッタリング方法で行われるため、窒素ガス及びLig PO4ターゲット物質とリチウム金属とが反応して、リチウム金属表面に結着力の非常に不良な黒色の多孔性リチウム複合化合物が副産物として形成されるという問題があった。

[0005]

この問題を防止するために、米国特許公開第 2002/0012846A1(米国Moltech社)には、リチウム金属表面に保護膜を形成する工程でリチウム金属表面を保護することができる前処理膜について開示されている。この前処理膜は、プラズマ CO_2 処理のようなガス性物質とリチウム表面との反応で形成される Li_2CO_3 物質で構成されていたり、銅などの、リチウムの合金を容易に形成できる金属で構成されている。しかし、 CO_2 ガスとの反応によって形成された Li_2CO_3 層はリチウムイオン伝導度が非常に低く(常温で約 1×10^{-12} S/cm以下)、また、リチウム金属と合金を容易に形成することができる金属層は、合金形成時に非常に大きな体積変化を誘発して構造的不安定性を招くという問題がある。

【特許文献1】米国特許公開第2002/0012846号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0006]

本発明は、前述した問題点を解決するためのものである。すなわち、本発明の目的は、 リチウムイオン伝導度が良好であり、体積膨脹のない前処理層を含むリチウムー硫黄電池 用負極を提供することにある。

[0007]

本発明の他の目的は、簡単な工程で前記前処理膜を含む負極を製造することができるリチウムー硫黄電池用負極の製造方法を提供する。

[0008]

本発明の他の目的は、前記負極を含むリチウムー硫黄電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0009]

前記目的を達成するために本発明は、リチウム金属;前記リチウム金属上に50乃至5000Åの厚さで形成され、1×10⁻¹⁰ S/cm以上のイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性物質を含む前処理層;及び前記前処理層上に形成されたリチウム金属保護層;を含むリチウム一硫黄電池用負極を提供する。

[0010]

本発明はまた、リチウム金属上に50万至5000Åの厚さで形成され、1×10⁻¹ S/cm以上のイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性物質を含む前処理層を不活性ガス雰囲気下で蒸着する工程;前記前処理層上にリチウム保護膜を蒸着する工程;を含むリチウムー硫黄電池用負極の製造方法を提供する。

[0011]

本発明はまた、前記負極;硫黄元素、硫黄系列化合物及びこれらの混合物からなる群より選択される正極活物質を含む正極;及び電解液;を含むリチウムー硫黄電池を提供する

【発明の効果】

[0012]

本発明のリチウムー硫黄電池用負極の前処理層はイオン伝導度が優れており、体積膨脹の問題点がない。また、製造工程が不活性ガス雰囲気で実施されるのでリチウム金属表面の汚染問題を発生させず、工程が単純であるという長所がある。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

20

30

本発明は、リチウムー硫黄電池用負極として用いられるリチウム金属と電解液の直接接触を防止するための保護膜を形成する前に、リチウム金属上に形成する前処理層に関する。前記前処理層は、代表的に研究されているリチウムイオン伝導体であるLIPON(Lithium Phosphorus Oxy-Nitride)を保護膜としてリチウム金属表面に直接形成させようとすると、その保護膜形成工程が窒素ガス雰囲気下、スパッタリング方法で行われるため、窒素ガス及びLi₃ PO₄ ターゲット物質とリチウム金属とが反応して、リチウム金属表面に結着力の非常に不良な黒色の多孔性リチウム複合化合物が副産物として形成されるという問題を防止するための化学反応遮断層であって、リチウムイオンまたはリチウム金属だけを通過させる層をいう。

[0014]

すなわち、本発明のリチウムー硫黄電池用負極は、リチウム金属、このリチウム金属上 に形成された前処理層、及びこの前処理層上に形成されたリチウム金属保護層を含む。

[0015]

本発明の前処理層は 1×10^{-1} 0 S/c m以上、好ましくは 1×10^{-1} 0 S/c m 乃至 1×10^{-6} S/c mのリチウムイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性物質で形成されたものであって、次の化学式の化合物であることが好ましい。

[0016]

Lix PO,

(式中、2 < x < 4、3 < y < 5 であり、x が 3、y が 4 である L i 3 P O 4 であること 最も好ましい。)

[0017]

前記化合物は、従来より前処理層として用いられている物質の一つであるLi₂ СО₃ に比べて約100乃至10、000倍のイオン電導度を有するので、Li₂ СО₃ に比べて非常に速い速度でリチウムイオンを通過させることができる。

[0018]

また、前記化合物は体積変化がほとんどない化合物であって、従来より前処理層として 用いられた物質の一つであるリチウムとの合金形成が容易な金属のように大きな体積変化 による問題を発生しない。

[0019]

また、前記前処理層の厚さは50乃至5000Åであることが好ましい。前処理層の厚さが50Å未満であると反応遮断膜としての機能が完壁でないという問題があり、5000Åより厚いとリチウムイオン伝導抵抗が大きくなるという問題点がある。

[0020]

また、前記リチウム金属保護層は、好ましくは $Li_aPO_bN_c$ (aは2乃至4、bは3乃至5、cは0.1乃至0.9である)を含み、より好ましくは、 Li_2 .9 PO_3 .3 N_0 .46を含む。また、前記リチウム金属保護層の厚さは1000A乃至50 μ mであることが好ましい。前記リチウム金属保護層の厚さが1000A未満であると保護層としての機能が不完全になり、50 μ mより厚いと電極の体積(厚さ)が大きくなるため、エネルギー密度が低くなるので好ましくない。

[0021]

前記構成を有する本発明のリチウムー硫黄電池用負極の製造方法は次の通りである。

[0022]

[0023]

前記リチウムイオン伝導性物質は前記化学式の化合物であることが好ましい。この物質は、リチウム金属保護層を構成する代表的な固体リチウムイオン伝導体であるLIPONの蒸着時の窒素雰囲気下において安定した物質である。

[0024.]

50

40

10

また、リチウムイオン伝導性物質の原料としては、 Li_3PO_4 または $Li_2OとP_2O_5$ を適切な比率で混合したものを用いることができる。

[0025]

前処理層蒸着工程は、前記リチウムイオン伝導性物質をリチウム金属上に蒸着できるならばいかなる方法でも実施することができ、その代表的な例としては、スパッタリング法、電子ビーム蒸発法(electron beam evaporation)、真空加熱蒸発法(vacuum thermal evaporation)、レーザーアブレーション(laser ablation)、化学気相蒸着法、加熱蒸発(thermal evaporation)、プラズマ化学気相蒸着法、レーザー化学気相蒸着法及びジェット気相蒸着法などが挙げられる。

[0026]

前記不活性雰囲気は、ヘリウムガス、ネオンガス及びアルゴンガスより選択されるガス雰囲気下で実施するのが、リチウム金属表面に化学反応による副産物を形成させないので好ましい。

[0027]

次に、前記前処理層上にリチウム金属保護層を蒸着により形成する。当該蒸着工程は前述した一般的な工程のうちのいかなる方法でも実施でき、一般には、窒素ガス雰囲気で実施して前述のようにLIPONのリチウム金属保護層を形成させる。前記リチウム金属保護層の原料物質としては、前記前処理層の原料物質と同一のLi₃ PO₄ を用いることが好ましい。

[0028]

本発明の負極製造方法は一般的な真空蒸着工程が非常に容易に適用可能であり、特に、固体リチウムイオン伝導体として注目を浴びているLIPONのリチウム金属保護層形成に必要なLi3PO4を前記前処理層の原料物質として用いると、LIPON適用時にその工程をそのまま用いることができるので、工程が非常に簡単になる。

[0029]

本発明の負極を含むリチウムー硫黄電池の正極は、硫黄元素(S_8)、硫黄系列化合物及びこれらの混合物を正極活物質として含む。前記硫黄系列化合物は、 $L_{12}S_n$ ($n \ge 1$)、有機硫黄化合物及び炭素ー硫黄ポリマー((C_2S_x) $_n: x=2.5 \sim 50$ 、 $n \ge 2$ からなる群より選択される一つ以上の化合物を含む。

[0030]

さらに、本発明のリチウムー硫黄電池は電解液を含み、この電解液は有機溶媒と電解塩を含む。

[0031]

前記有機溶媒としては単一溶媒を用いることもでき、2以上の混合有機溶媒を用いることもできる。2以上の混合有機溶媒を用いる場合は、弱い極性溶媒グループ、強い極性溶媒グループ、及びリチウム保護溶媒グループのうちの二つ以上のグループから、そして、1つのグループからは一つ以上の溶媒を選択して用いるのが好ましい。

[0032]

弱い極性溶媒とは、アリール化合物、二環式エーテル、非環式カーボネートのうち、硫 黄元素を溶解できる誘電常数が15より小さい溶媒と定義され、強い極性溶媒とは、二環 式カーボネート、スルホキシド化合物、ラクトン化合物、ケトン化合物、エステル化合物 、スルフェート化合物、亜硫酸化合物のうち、リチウムポリスルファイドを溶解できる誘 電常数が15より大きい溶媒と定義され、リチウム保護溶媒とは、飽和されたエーテル化 合物、不飽和のエーテル化合物、N、O、Sまたはこれらの組み合わせが含まれたヘテロ 環式化合物のようなリチウム金属に安定したSEI(Solid Electrolyte Interface)フィルムを形成する充放電サイクル効率が50%以上である溶媒と定義される。

[0033]

弱い極性溶媒の具体的な例としては、キシレン、ジメトキシエタン、2ーメチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、トルエン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジグライム、テトラグライムなどがある。

10

20

30

40

30

40

[0034]

強い極性溶媒の具体的な例としては、ヘキサメチルリン酸トリアミド (hexamethyl pho sphoric triamide)、ガンマーブチロラクトン、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジメチルホルムアミド、スルホラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルフェート、エチレングリコールジアセテート、ジメチルサルファイト、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられる。

[0035]

リチウム保護溶媒の具体的な例としては、テトラヒドロフラン、エチレンオキシド、1 , 3 - ジオキソラン、3, 5 - ジメチルイソキサゾール、2, 5 - ジメチルフラン、フラン、2 - メチルフラン、1, 4 - オキサン、4 - メチルジオキソランなどがある。

[0036]

前記電解塩としては、リチウムトリフルオロメタンスルホンイミド、リチウムトリフレート、リチウムパークロレート、LiPF $_6$ 、LiBF $_4$ などのリチウム塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TBABF $_4$)、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムビス-(パーフルオロエチルスルホニル)イミド(EMIBeti)などのイミダゾリウム塩のような室温下液状の塩、またはそれらの混合物がある。この時、リチウム塩の濃度は0. 6乃至2. 0Mの範囲内で用いるのが好ましく、0. 7乃至1. 6Mの範囲内で用いるのがさらに好ましい。リチウム塩の濃度が0. 6M未満であると、電解質の電導度が低くなって電池性能が低下し、2. 0Mを超えると、電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が減少する問題点がある。

[0037]

以下、本発明の好ましい実施例及び比較例について記載する。しかし、下記の実施例は 本発明の好ましい一実施例であり、本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

[0038]

(実施例1)

リチウム金属上に直径 4 インチのLi $_3$ PO $_4$ をターゲットとして、アルゴン雰囲気、5 m T o r r の圧力、3 0 0 Wの R F パワー下で 1 0 分間蒸着して、1 0 $^{-8}$ S / c m のイオン伝導度を有するLi $_3$ PO $_4$ 前処理層を約 5 0 0 Å 厚さで形成した。その後、前処理層上に同一のターゲットを窒素雰囲気、5 m T o r r の圧力、2 0 0 Wの R F パワー下で 2 時間蒸着してLIPON保護層を形成し、リチウムー硫黄電池用負極を製造した。

[0039]

(比較例1)

前処理層蒸着工程を実施しないことを除いては、前記実施例1と同一に実施した。

[0040]

前記比較例1の前処理層蒸着工程を実施せずにLIPON蒸着を行った負極は、窒素プラズマの影響によって黒く見える多孔性リチウム化合物が形成されたが、前処理層を形成した後にLIPON蒸着を行った実施例1の負極は、リチウム金属の色相がそのまま維持された。

[0041]

また、前記比較例1の負極上にエタノールを落として、下部に存在するリチウムとの反応性を確認するテストで、多量のガスが発生することにより、LIPON保護層がリチウム金属上に不均一、不完全に形成されていることが分かった。一方、前記実施例1の負極上にアルコールを落とした場合にはガスが発生しなかったことから、前処理層がLIPON層形成時の窒素雰囲気を効果的に遮断して、負極表面にLIPON保護層が均一で完全に形成されていることが分かった。

[0042]

(実施例2)

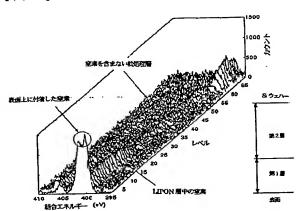
シリコンウエハーの基材上に実施例1と同一蒸着条件で前処理層とLIPON保護層を 形成し、この前処理層とLIPON層の成分を検査して、窒素原子の有無を分析した。分 析法はXPS(X-ray Photo-electon Spectroscopy)を用いて深さ方向にプロファイリングを実施した。図1はその結果を示したものであって、窒素を含んでいる1層(LIPON層)と窒素のない2層(前処理層)を容易に区別することができる。

【図面の簡単な説明】

[0043]

【図1】本発明の実施例2によって製造されたリチウムー硫黄電池用負極を、XPS分析法で測定した結果を示した図である。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 趙 重 根

大韓民国京畿道水原市勸善區九雲洞890番地エルディコーロンアパート101棟1003号

(72)発明者 李 相 睦

大韓民国京畿道水原市八達區靈通洞1046-1番地三星來美安439棟804号

(72)発明者 金 ▲民▼ ▲爽▼

大韓民国ソウル市江南區三星2洞10-17番地2階302号

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AJ13 AJ14 AK05 AK16 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 BJ03 BJ12 BJ13 CJ24 CJ28 DJ09 EJ03 HJ02 HJ04

HJ20

5H050 AA12 AA18 AA19 BA16 CA11 CA26 CB12 DA03 DA09 EA01

FA02 FA04 FA18 GA24 GA27 HA02 HA04 HA20

THIS PAGE BLANK (USPTO)